Über einige

p-Toluyl-Methyl-Phenyläther

sowie über das

p-Toluylcarbinol und das Chlor-Di-p-Tolacyl.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Karl Puls

aus Ludwigslust.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0168

Einleitung.

Richard Möhlau,[1] der sich eingehend mit den Reaktionen des Phenacylbromids $C_6H_5CO\,CH_2Br$ beschäftigte, wies, indem er dasselbe auf aromatische Amine einwirken liess, nach, dass dasselbe den Charakter eines Säurebromids trage.

Er übertrug seine Untersuchungen dann auf Phenole, wobei er feststellen wollte, ob dieser säurebromidartige Charakter des Phenacylbromids auch solchen Verbindungen gegenüber zum Ausdruck käme, die, wie die Phenole, das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe in festerer Form gebunden enthalten. Dabei stellte sich heraus, dass nach dem gewöhnlichen Esterbildungsverfahren durch direkte Einwirkung des Säurebromids auf Phenol unter Erhitzen nicht die geringste Reaktion eintrat. Für diesen Versuch erhitzte er ein molekulares Gemenge von Phenol und Bromacetophenon längere Zeit, erhielt aber nach dem Erkalten unverändertes Phenol und Bromacetophenon.

Ganz anders gestaltete sich die Sache, als er im Phenol das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Alkalimetall ersetzte. Die Substitution ging jetzt mit grosser Leichtigkeit vor sich, indem unter Austritt von Bromkalium die entsprechenden Phenolalkylderivate entstanden. Das Phenacylbromid schien bei diesen Versuchen mehr den Charakter eines Halogenalkyls zu zeigen.

[1] Ber. 24, 97.

Nach diesem Verfahren stellte Möhlau den Acetophenonphenyläther oder Benzoyl-Methyl-Phenyläther

$$C_6H_5COCH_2OC_6H_5$$

und den Acetophenonparanitrophenyläther

$$C_6H_5COCH_2OC_6H_4NO_2$$

dar. Dagegen gelang es ihm nicht, den Acetophenonorthonitrophenyläther zu erhalten. Erst Lellmann und Donner,[1] die diese Versuche von neuem aufnahmen, erhielten nach einer besonderen Methode den Acetophenonorthonitrophenyläther oder, wie sie ihn nannten, den o-Nitrophenol-Phenacyläther.

Einige Jahre später haben dann Viktor Fritz[2] und Fr. Kunckell[3] wiederum das Bromacetophenon benutzt, um analoge Äther herzustellen. Ersterer berichtet vom Acetophenon-β-Naphthyläther

$$C_6H_5COCH_2OC_{10}H_7,$$

während letzterer den Phenacyl-p-Kresyläther und den Phenacyl-m-Kresyläther, beide von der Formel:

$$C_6H_5COCH_2OC_6H_4CH_3$$

erhielt. Derselbe Chemiker war es, der aus dem Toluol nach der Synthese von Friedel und Crafts durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Derivat lieferte, das ein Homologes des Chloracetophenons darstellt und wie jenes in der Seitenkette ein ersetzbares Cl Atom enthält. Er nannte dasselbe Chlormethyl-p-Tolylketon von der Formel

$$C_6H_3CH_3COCH_2Cl.^4$$

Dieses Chlorketon benutzte ich nun, um dasselbe auf Phenole und deren Homologen sowie auf Naphthole nach der Möhlau'schen Methode einwirken zu lassen. Beim

---

[1] Ber. 23, 172.

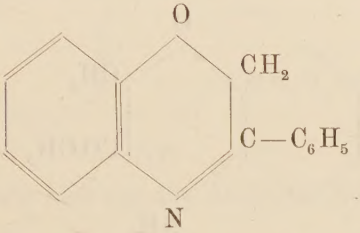
[2] Ber. 28, 3033.

[3] Ber. 30, 577.

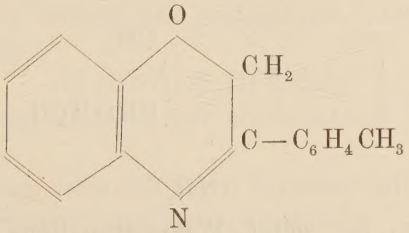
[4] Die spezielle Beschreibung dieser Synthese siehe Ber. 30, 577. Hier sei bemerkt, dass der Smp. dieses Chlorketons an dieser Stelle aus Versehen falsch angegeben ist. Das Keton schmilzt bei 57 °.

Phenol und seinen Derivaten ging die Reaktion meist glatt von Statten. Schwierigkeiten boten sich dagegen bei den Kresolen. Über die Art, wie dieselben gehoben wurden, ist im experimentellen Teil dieser Arbeit genau berichtet.

Den oben erwähnten o-Nitrophenol-Phenacyläther haben Lellmann und Donner näher untersucht, und zwar haben sie durch mäßige Reduktion desselben einen ringförmigen Körper erhalten, den sie Phen-α-Phenylpazoxin nannten. Die Konstitution dieser Verbindung ist folgende:



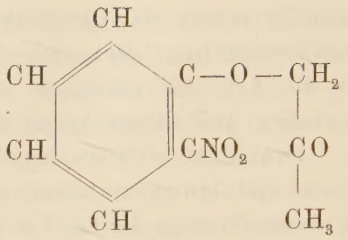
In derselben Weise versuchte ich, den von mir dargestellten p-Toluylmethyl-o-Nitrophenylätherzureduzieren, es gelang mir auch, das homologe Phen-α-Tolylpazoxin



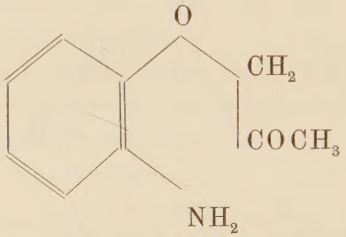
in guter Ausbeute zu erhalten.

Während diese Versuche ausgeführt wurden, teilten A. Stoermer und Brockerhof[1] von einer interessanten Verbindung mit, die sie durch energische Reduktion des ortho-Nitrophenacetols aufgefunden hatten. Wie sich aus den Untersuchungen ergeben hatte, war dieselbe eine sekundäre Base und zwar das α-Methyl-Phen-morpholin. Das ortho-Nitrophenacetol von der Formel

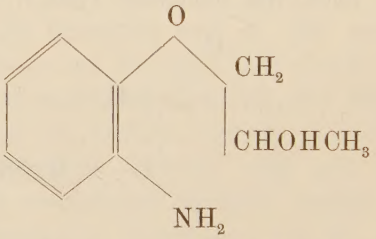
[1] Dissertation, Rostock 1897.



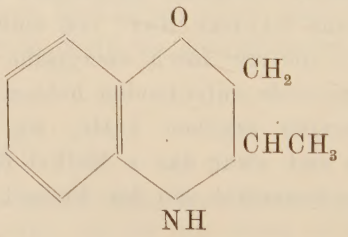
war, wie es in dem Bericht heisst, wahrscheinlich zuerst in ein ortho-Amidophenacetol



und dieses durch weitere Reduktion in einen sekundären Alkohol

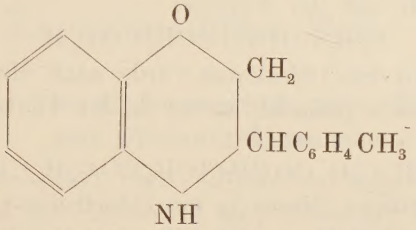


übergegangen, der unter Wasserabspaltung ein Methyl-dihydrobenzoparoxazin oder das α-Methyl-Phen-morpholin



lieferte.

Da der von mir dargestellte Para-Toluylmethyl-ortho-Nitrophenyläther an Stelle der Methylgruppe einen Tolylrest, im Übrigen jedoch genau dieselbe Zusammensetzung besass wie das ortho-Nitrophenacetol, so wurde nach derselben Methode ein Reduktionsversuch mit Zinn- und Salzsäure gemacht. Es gelang mir auch, zu dem entsprechenden α-p-Tolyl-Phen-morpholin



zu gelangen, wie sich aus den Analysen und den Derivaten ergab.

Ausser diesen Verbindungen habe ich noch eine Reihe von Derivaten des Chlormethyl-para-Tolylketons untersucht.

Hunnius[1] erhielt den essigsauren Ester des Acetophenonalkohols

$$C_6H_5COCH_2OCOCH_3,$$

indem er Phenacylbromid mit alkoholischem Kaliumacetat erhitzte.

Aus diesem liess sich durch Verseifen mit $BaCO_3$ der Acetophenonalkohol oder Benzoylcarbinol

$$C_6H_5COCH_2OH$$

erhalten.

Indem ich das oben angegebene Chlorketon in analoger Weise mit Kaliumacetat behandelte, gelang es mir leicht, den essigsauren Ester des homologen Toluylcarbinols

$$CH_3C_6H_4COCH_2OCOCH_3$$

und durch Verseifen des Esters das Toluylcarbinol selbst

$$CH_3C_6H_4COCH_2OH$$

darzustellen.

[1] Ber. 10, 2010.

Es sei noch einer interessanten Verbindung gedacht, die Viktor Fritz[1] zufällig erhielt. Dieser versuchte nämlich, den Äthyläther des Benzoylcarbinols oder Acetophenonalkohols ähnlich wie die Phenyl-Verbindung aus Bromacetophenon und Natriumäthylat darzustellen, kam aber dabei zu dem überraschenden Resultat, dass sich nicht der vermutete Äther, sondern ein Bromdiphenacyl gebildet hatte von der Formel:

$$C_6H_5COCHBrCH_2COC_6H_5.$$

Auch mit dem Chlorketon wurde nach dieser Richtung hin ein Versuch gemacht, wobei in der That das Chlordi-p-tolacyl gewonnen wurde:

$$CH_3C_6H_4COCHClCH_2COC_6H_4CH_3.$$

Die Versuche, dieses in ein chlorfreies p-Ditolacyl

$$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2COC_6H_4CH_3$$

und in ein Ditolyltetramethylenglykoll

$$CH_3C_6H_4CHOHCH_2CH_2CHOHC_6H_4CH_3$$

überzuführen, sind bisher leider gescheitert.

Da Staedel[2] das Bromacetophenon Phenacylbromid nennt und den einwertigen Rest $C_6H_5COCH_2$ Phenacyl, so habe ich zur gleichmäßigen Benennung der homologen Verbindungen den Rest $CH_3.C_6H_4COCH_2$ p-Tolacyl genannt.

---

[1] Ber. 28, 3033.

[2] Ber. 26, 25.

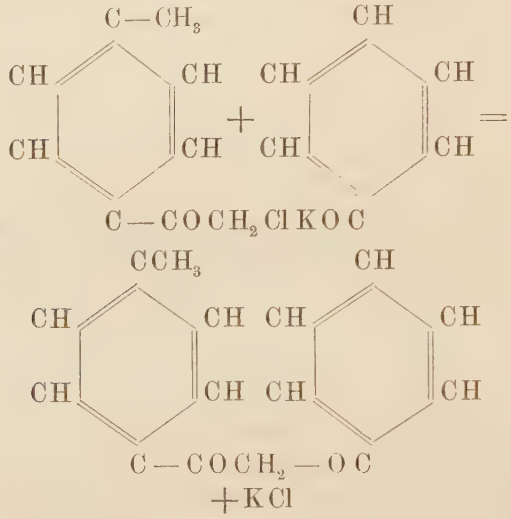
Experimenteller Teil.

Einwirkung von Chlormethyl-para-Tolylketon auf Phenolkalium.

8 g Chlormethyl-para-Tolylketon wurden in 25 g Alkohol gelöst und demselben eine wässerige Lösung von etwas mehr als der theoretisch berechneten Menge Phenolkalium, hergestellt aus Phenol und Kaliumhydroxyd hinzugefügt. Die Mischung wurde am Rückflusskühler circa 2 Stunden gekocht und dann ein Teil des Alkohols abgedampft. Der Rest wurde in kleinen Portionen in einem zu $^1/_4$ mit kaltem Wasser gefüllten weithalsigen Kolben gegossen und kräftig umgeschüttelt. Es bildete sich eine gelbe emulsionsartige Flüssigkeit, die bei weiterem Schütteln eine weiche, gelbe Masse abschied. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde letztere fester, sodass dieselbe zum Trocknen auf Thonplatten gestrichen werden konnte. In dem abfiltrierten Waschwasser liess sich Chlor nachweisen, ein Beweis, dass das Chlor aus dem Acetylrest entfernt war. Die getrocknete Masse wurde in absolutem Alkohol gelöst und zur Entfernung der harzartigen Nebenprodukte mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten sofort lange, weisse Nadeln ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt lag zwischen 73° bis 75° C. Eine Probe des Körpers mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber gekocht, gab keine Chlorreaktion mehr.

Die auf diese Weise dargestellte Verbindung, p-Toluylmethyl-Phenyläther genannt, stellt weisse Nadeln dar, die sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol lösen.

Die Reaktion vollzieht sich folgendermaßen:



Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz: 0,1659 g

Gefunden: 0,4859 g CO_2 und 0,090 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,65 %	79,86 %
H = 6,19 %	6,02 %

Bromverbindung des para-Toluylmethylphenyläthers.

Um den para-Toluylmethylphenyläther zu bromieren, wurde 1 g desselben in Alkohol gelöst, sodann mit überschüssigem Bromwasser versetzt und ein wenig auf dem Wasserbad erwärmt. Es schied sich sogleich ein gelblicher Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol leichte weisse Nadeln zeigte. Der Körper schmolz zwischen 105° bis 107° C.

Die Analyse ergab:

0.2765 g angewandter Substanz gaben 0,1680 g Ag Br = 0,0714 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 26,25 %	25,86 %.

Nach dem Bromgehalt ergiebt sich die Verbindung:

$$CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_4Br.$$

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, ist nur ein Bromatom und zwar wahrscheinlich in den Phenolrest getreten.

Einwirkung von Chlormetyl-para-Tolylketon auf p-Nitrophenolkalium.

5 g vom Chlorketon wurden in Alkohol gelöst und mit einem kleinen Überschuss von p-Nitrophenolkalium, welches vorher in wenig Wasser gelöst war, mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach einiger Zeit schieden sich in ziemlicher Menge kleine gelbe, glänzende Krystalle neben Chlorkalium ab, sodass die Flüssigkeit im Kolben zu stossen anfing. Um letzteres zu vermeiden, mussten einige Platinstückchen hineingethan werden. Nach $2^1/_2$ Stunden schien die Reaktion beendigt. Die citronengelbe Flüssigkeit wurde nun mit viel kaltem Wasser geschüttelt, wobei noch mehr Krystalle ausfielen. Das auf der Saugpumpe vom Wasser befreite Produkt wurde, da es sich in Alkohol in sehr geringer Menge löste, in einem Gemisch von 2 Teilen Chloroform und 3 Teilen 95 % Weingeist unter Erhitzen gelöst. Beim Filtrieren muss man darauf achten, dass die Lösung stets heiss bleibt, da sonst schon während des Filtrierens viel von der Verbindung auf dem Filter auskrystallisiert.

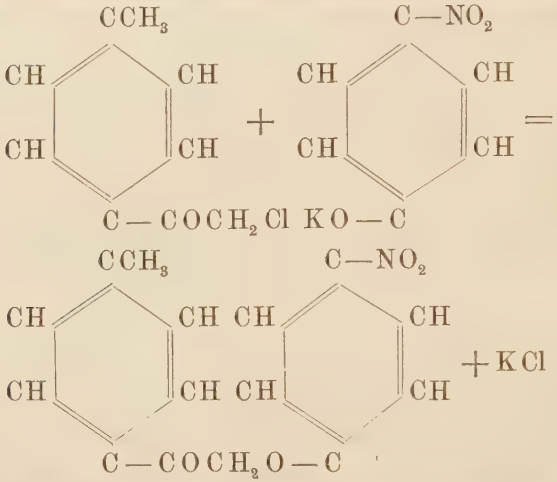
Aus dem Filtrat schieden sich sofort in grosser Menge schwach gelbgefärbte Blättchen aus, die zwischen 165° bis 166° C. schmolzen.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1856 g an-

gewandter Substanz bei einer Temperatur von 16,5 ° C. und 741 mm Druck ein Volum von 8,4 ccm N = 0,0097 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,16 %	5,23 %

Der Umsetzungsprozess vollzieht sich folgendermaßen:



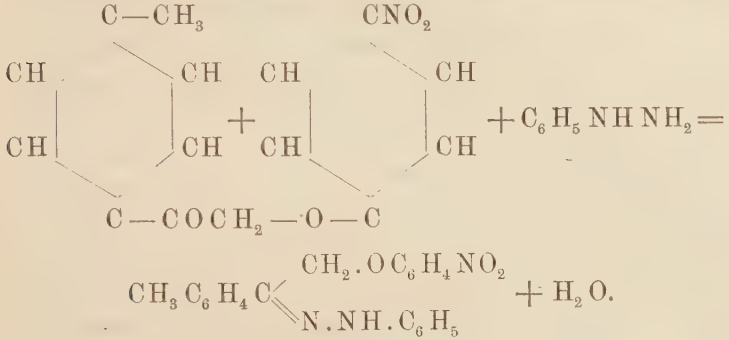
Um den Beweis zu liefern, dass wirklich ein Keton entstanden war, wurde das Phenylhydrazon dieser Verbindung hergestellt. Der eben beschriebene Äther ist als p-Toluylmethyl-para-Nitrophenyläther zu bezeichnen.

Phenylhydrazon des p-Toluylmethyl-p-Nitrophenyläthers.

Zur Darstellung dieses Hydrazons wurde 1 g obiger Verbindung in überschüssigem Phenylhydrazin unter Erwärmen gelöst. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis aus der Flüssigkeit Wasserbläschen aufstiegen und das Wasser sich am oberen Teil des Reagenzglases kondensierte. Schon beim Erkalten schied sich das Phenylhydrazon als gelber Körper aus. Das überschüssige Phenylhydrazin wurde mit Essigsäure entfernt und das Hydrazon, das sich ziemlich schwer löste, aus Alkohol

umkrystallisiert. Es schied sich in kleinen gelben Nadeln aus. Schmelzpunkt zwischen 167° bis 168° C. Der Körper ist, wie die meisten Hydrazone, leicht zersetzlich, denn nach mehrstündigem Stehen an der Luft zeigte er einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Die Hydrazonbildung vollzieht sich folgendermaßen:



Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1181 g.
Temperatur 95° C., Druck 761,5 mm.
Volum 12,8 ccm N = 0,0142 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,17 %	11,90 %

Einwirkung von Chlormethyl-p-Tolylketon auf Ortho-Nitrophenolkalium.

Ortho-Nitrophenolkalium wurde mit dem Ausgangsmaterial gerade so behandelt, wie die Para-Verbindung. Beim Kochen schied sich jedoch nichts ab, sondern die Lösung wurde braun und schied, mit Wasser geschüttelt, eine braune, bei längerem Stehen nicht erstarrende, ölige Masse ab. Thonplatten sogen auch in der Kälte alles ein. In Alkohol und anderen Lösungsmitteln löste sich die Masse; es war jedoch nicht möglich, einen einheitlichen Körper zu isolieren.

Deswegen machte ich auf den Rat des Herrn

Dr. Kunckell, einen Versuch, ohne jegliches Lösungsmittel die Körper auf einander einwirken zu lassen.

Es wurde also trockenes ortho-Nitrophenolkalium hergestellt und, mit der berechneten Menge Chlorketon innigst gemischt, in einem circa 3 cm weiten Reagenzrohr, welches mit einem Steigrohr versehen war, mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach einiger Zeit nahm die Mischung eine dunklere Färbung an, und nach Verlauf von $2^1/_2$ Stunden war ein Brei entstanden. Auf Thonplatten gestrichen, wurde derselbe im evakuierten Exsikkator nach Verlauf von 12 Stunden fest und krystallinisch. Die Masse wurde nun abgeschabt, mit Wasser zur Entfernung von unverändert gebliebenen ortho-Nitrophenolkalium und gebildetem Chlorkalium gehörig geschüttelt und mittelst der Saugpumpe vom Wasser befreit. Das ablaufende Wasser zeigte Chlorreaktion; es hatte sich also wirklich das Chlor vom Chlorketon gelöst.

Nach dem Trocknen wurde die bröcklige Masse in absolutem Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat zum Krystallisieren hingestellt. Es zeigten sich bald in ziemlicher Menge kleine gelbe Krystalle, die bei nochmaligem Umkrystallisieren weiss und lang wurden. Der Körper schmilzt zwischen 123° und 124° C.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,1356 g
Temperatur 22° C., Druck 763,5 mm
Volum 6,2 ccm N = 0,0065 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,16 %.	5,12 %.

Der chemische Prozess ist folgender:

$$CH_3C_6H_4COCH_2Cl + OKC_6H_4NO_2 = CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_4NO_2 + KCl.$$

Um eine gute Ausbeute dieses para-Toluylmethyl-ortho-Nitrophenyläthers zu erzielen, ist es, wie sich bei späteren Versuchen herausstellte, ratsam, dass man beim Erhitzen genau auf die Temperatur achtet. Die Reaktion

verläuft am günstigsten, wenn die Temperatur 70° C. nicht übersteigt.

Ferner ist es notwendig, dass man von Zeit zu Zeit die Mischung aus dem Reagensglas herausnimmt und in einer Reibschale möglichst fein verreibt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis der scharfe Geruch des Chlorketons fast ganz verschwunden ist. Unter diesen Umständen erhält man ein Produkt von hellerer Farbe, welches, wenn auch zusammengeballt, aber doch vollkommen trocken ist. Sobald dasselbe schmierig und dunkelbraun geworden ist, kann man sicher sein, dass zu hoch erhitzt ist und sich infolgedessen Nebenprodukte gebildet haben. Im übrigen wird verfahren, wie oben angegeben.

Einwirkung von Chlormethyl-p-Tolylketon auf Dichlorphenolkalium.

Die Darstellung des p-Toluylmethyl-Dichlorphenyläthers bot keine besonderen Schwierigkeiten. Dichlorphenol wurde in derselben Weise mit dem Ausgangsmaterial behandelt wie reines Phenol. Der entstehende Äther krystallisiert in langen weißen Nadeln, die bei 94° bis 95° C. schmelzen. Der Körper löst sich etwas schwerer in Alkohol als die Phenolverbindung. Die Ausbeute ist jedoch besser.

Analyse: 0,1741 g angewandter Substanz gaben 0,1648 g $AgCl$ = 0,0408 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,07 %.	23,89 %.

Der Äther entsteht nach folgender Gleichung:

$$CH_3C_6H_4COCH_2Cl + OKC_6H_3Cl_2 = CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_3Cl_2 + KCl.$$

Einwirkung von Chlormethyl-p-Tolylketon auf Parachlorphenol.

Molekulare Mengen von p-Chlorphenol und Chlor-

methyl-p-Tolylketon wurden, nachdem das Kaliumsalz vom p-Chlorphenol mittelst Kaliumhydroxyd und wenig Wasser dargestellt war, in akoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Einwirkung schien bald einzutreten, da die Lösung sofort dunkelrot wurde. Nach $1^1/_2$ Stunden hatten sich schon in grosser Menge weiße Krystalle abgeschieden, auch war der scharfe, stechende Geruch des Chlormethyl-p-Tolylketons verschwunden, sodass der Kühler zwecks Verdunstung des Alkohols entfernt werden konnte. Beim Schütteln der eingedampften Lösung mit Wasser schied sich der entstandene Äther teils in gelben Brocken, teils in weißen Flocken aus. Beides wurde abfiltriert und auf Thonplatten im Exsikkator getrocknet. Zur Reinigung wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Der so erhaltene p-Toluylmethyl-p-Chlorphenyläther bildet ein weisses Krystallmehl, dessen Schmelzpunkt bei 123° bis 124° C. liegt.

Der Umsetzungsprozess geht auch hier, wie bei den früheren Äthern angegeben, vor sich, entsprechend der Gleichung:

$$CH_3C_6H_4COCH_2Cl + OKC_6H_4Cl$$
$$= CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_4Cl + KCl.$$

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,2136 g angewandter Substanz lieferten 0,1167 g $AgCl = 0{,}0289$ g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
$Cl = 13{,}62\,\%$.	13,53 %.

Darstellung des p-Toluylmethyl-Thiophenyläthers.

In diesem Falle wurde statt des Kaliumsalzes trockenes Thiophenolnatrium angewendet. Dasselbe wurde mit der entsprechenden Menge (gleiche Moleküle) Chlormethyl-para-Tolylketon gemischt. Hierbei ist zu bemerken, dass das Mischen allmählich unter Abkühlen geschehen muss, da die Einwirkung anfangs so heftig ist, dass

Entzündung und Verkohlung der Masse eintritt. Die Mischung wurde dann mit hochsiedendem Petroläther versetzt und einige Stunden auf 80° C. erhitzt. Nach dem Verdunsten des Petroläthers wurde der Rückstand wiederum mit Wasser geschüttelt, und man erhielt durch wiederholte Krystallisation fast weisse, glänzende Krystalle, denen noch der Geruch nach Thiophenol anhaftete. Der Körper löste sich in Alkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 64° C.

Die Reaktion verlief genau so wie bei der Darstellung der früheren Verbindungen. Die Formel des Körpers ist:

$$CH_3C_6H_4COCH_2SC_6H_5.$$

Die angestellten Analysen gaben folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz: 0,2106 g lieferten 0,2030 g $BaSO_4$ = 0,028 g S.

II. Angewandte Substanz: 0,2078 g gaben 0,2074 g $BaSO_4$ = 0,0284 g S.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 13,22 %	13,29 %	13,66 %

Einwirkung von p-Tolyl-Chlormethylketon auf Kresole.

Während bei den oben besprochenen Phenyläthern die Darstellungsmethode fast durchweg darauf beruhte, dass man immer zunächst das Kaliumsalz aus dem betreffenden Phenol mit Kaliumhydroxyd herstellte und hierauf in alkoholischer Lösung das Chlorketon einwirken liess, stellte sich heraus, dass diese Methode bei den Kresolen zu keinem Resultate führte. Versuche wurden mit ortho- und meta-Kresol gemacht, indem zunächst das Kaliumsalz aus KOH und dem betreffenden Kresol hergestellt und zur alkoholischen Lösung des Chlorketons hinzugefügt wurde. Die Ausbeuten waren jedoch zu gering, da die entstandenen ölartigen Massen so dünnflüssig waren, dass sie von Thonplatten fast ganz eingesogen wurden. Deshalb mußte zu einem anderen Lösungsmittel und einer anderen Methode zur Darstellung des Kaliumsalzes gegriffen werden.

A. p-Toluylmethyl-m-Kresyläther.

Um das meta-Kresolkalium zu gewinnen, liess ich metallisches Kalium direkt auf die berechnete Menge meta-Kresol einwirken. Die Bildung des Kaliumsalzes ging leicht unter Wasserstoffentwickelung von Statten. Auf dieses liess ich das Chlorketon einwirken, hochsiedender Petroläther diente als Lösungsmittel. Nachdem die Mischung zwecks besserer Einwirkung mehrere Stunden auf 80° C. erhitzt war, wurde die entstandene braune Flüssigkeit vom Bodensatz abfiltriert und der Petroläther verdunstet. Obwohl der grösste Teil des Chlorkaliums auf

dem Filter zurückgeblieben war, wurde der Rückstand des Filtrats trotzdem mit Wasser gewaschen und dann in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus der gelben Mutterlauge wurden fast weiße Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen zu Blättchen verfilzten.

Der so dargestellte para-Toluylmethyl-meta-Kresyläther schmilzt bei 72° C., er löst sich ausser in Alkohol auch in Äther und Eisessig.

Die Umsetzungs-Gleichung für diesen und die folgenden Kresyläther ist folgende:

$$CH_3C_6H_4COCH_2Cl + OKC_6H_4CH_3 =$$
$$CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_4CH_3 + KCl.$$

Analyse:

0,2204 g angewandter Substanz lieferten 0,6466 g CO_2 und 0,1268 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	79,99 %
H = 6,67 %.	6,35 %.

B. p-Toluylmethyl-p-Kresyläther.

In ähnlicher Weise wie mit dem meta-Kresol wurde mit dem para-Kresol verfahren. Jedoch wirkte das Kalium, welches zunächst ohne Lösungsmittel dem Kresol zugesetzt war, nach einigem Erwärmen so heftig ein, dass das Kresol verbrannte. Deswegen musste bei einem zweiten Versuch sogleich etwas Petroläther hinzugefügt werden. Der Kolbeninhalt wurde mehrere Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, bis alles Kalium an das Kresol gegangen war. Zu dem entstandenen fast weißen para-Kresolkalium wurde die berechnete Menge Chlorketon und genügend Petroläther hinzugefügt und die Mischung mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die folgenden Operationen waren genau so, wie bei der Darstellung des meta-Kresyläthers. Durch wiederholte Krystallisation aus alkoholischer Lösung wurden schliesslich schwach gelb gefärbte Krystalle in Form von spitzen Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt dieses para-Toluylmethyl-para-Kresyläthers liegt bei 101° bis 102° C.

Durch die Kohlenwasserstoffbestimmung wurden folgende Zahlen festgestellt:

0,1448 g angewandter Substanz lieferten 0,4251 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,04 %
H = 6,66 %.	6,97 %.

C. p-Toluylmethyl-o-Kresyläther.

Das ortho-Kresolkalium war schwieriger darzustellen, weil das Kalium sich nur schwer löste. Es musste daher ein Überschuss von Kresol genommen werden und lange Zeit am Rückflusskühler erhitzt werden. Dabei färbte sich das anfangs weiße ortho-Kresolkalium an der Berührungsstelle mit der Luft ein wenig blau. Da das Kalium sich nicht ganz löste, musste die Masse aus dem Kolben herausgenommen und die zurückgebliebenen Kalistückchen herausgelesen werden. Nach dem Kochen mit dem Chlorketon in Petroläther erhielt ich eine braune Lösung, die beim Verdunsten schöne, lange, weiße Nadeln abschied. Diese wurden herausgenommen und der Rückstand, der ein wenig harzig war, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schieden sich lange, weisse und weiche Nadeln aus. Schmelzpunkt 82° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1625 g angewandter Substanz lieferten 0,4777 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,30 %
H = 6,66 %,	6,58 %.

Einwirkung von para-Tolyl-Chlormethylketon auf a-m-Xylenol.

Das Xylenolkalium wurde zuerst aus a-m-Xylenol und

KOH unter Zugabe von wenig Wasser hergestellt. Die alkoholische Lösung des Chlorketons wurde dann hinzugefügt und das Gemisch 2 Stunden im Wasserbad auf 80° C. erhitzt. Es bildete sich eine rotbraune Lösung, die am Schluss reichlichen Bodensatz von gebildetem Chlorkalium zeigte. Die Lösung wurde eingedampft, der extraktartige Rückstand in Wasser gegossen und der Kälte ausgesetzt. Hierbei erstarrte der harzartige Körper, der über Schwefelsäure getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen Krystalle waren leicht und weiß. Der Schmelzpunkt war auffallend hoch, derselbe lag bei 131° C.

Wenn sich beim a-m-Xylenol die Reaktion ebenso vollzogen hatte, wie bei den Phenolen, so musste sich der para-Toluylmethyl-a-m-Xylenyläther gebildet haben von der Formel:

$$CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_3(CH_3)_2.$$

Bei den Analysen stellte sich jedoch heraus, dass die erwartete Verbindung nicht entstanden war. Es wurde nämlich immer viel zu wenig Kohlenstoff gefunden. Wahrscheinlich hatten sich durch die Einwirkung von Alkali auf Xylenol Oxydationsprodukte des letzteren gebildet.

a-m-Xylenol wurde deswegen wie die Kresole ebenfalls mit metallischem K, dann mit dem Chlorketon behandelt, wobei Petroläther als Lösungsmittel diente. Nach dem Verdunsten des Petroläthers erhielt ich einen Rückstand, der aus alkoholischer Lösung nach dem Kochen mit Kohle reichliche Krystalle abschied. Die Form derselben war eine ganz andere als diejenige der nach der vorhergehenden Methode gewonnenen. Es waren fast weiße, kleine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 78° C. lag. Chlor war in denselben nicht mehr vorhanden.

Die Analyse ergab:

0,1796 g angewandter Substanz lieferten: 0,5312 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,31 %	80,62 %
H = 7,08 %.	6,73 %.

Vorstehende Werthe wurden auf die schon oben angegebene Formel des para-Toluylmethyl-a-m-Xylenyläthers berechnet.

Darstellung des p-Toluylmethyl-β-Naphtyläthers.

Auch hier wurde zunächst das Kaliumsalz des β-Naphtols in der Weise hergestellt, dass berechnete Mengen von β-Naphtol und KOH mit möglichst wenig Wasser zusammengebracht wurden.

Das Chlorketon wurde in ca. 30 g Alkohol gelöst und der Lösung des Naphtolkaliums hinzugefügt. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbad war die Lösung braun geworden; auch hatten sich schon Krystalle von Chlorkalium abgeschieden. Der Alkohol wurde möglichst verdunstet, wobei sich am Boden des Kolbens eine dickflüssige Masse abschied. Diese wurde in viel Wasser gegossen und die Nacht hindurch an einen kalten Ort gestellt. Dabei wurde die anfangs weiche Masse beinahe fest, sodass dieselbe auf Thonplatten getrocknet werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich grosse schöne Krystalle in Form von farblosen rhombischen Tafeln. Der Schmelzpunkt lag zwischen 82° bis 83° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1514 g gab 0,4574 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,60 %	82,36 %
H = 5,79 %.	6,14 %.

Der entstandene Äther ist als p-Toluylmethyl-β-Naphtyläther zu bezeichnen und hat die Formel:

$$CH_3C_6H_4COCH_2OC_{10}H_7.$$

Darstellung des p-Toluylmethyl-α-Naphtyläthers.

Mit α-Naphtol ging die Reaktion noch glatter vor sich, als mit β-Naphtol. Der α-Naphtyläther wurde nach derselben Methode dargestellt wie die β-Verbindung. Aus der alkoholischen Lösung wurde auch hier der Alkohol zum grössten Teil verdunstet und der Rest zur Entfernung von KCl verschiedene Male mit Wasser gewaschen. Der braune Rückstand gab nach dem Lösen in Alkohol kleine, fast weiße Krystalle. Schmelzpunkt zwischen 99° und 101° C.

Die Analyse des p-Toluylmethyl-α-Naphtyläthers gab folgendes Resultat: 0,1576 g Substanz gab 0,4757 g CO_2 und 0,0886 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,60 %	82,31 %
H = 5,79 %.	6,21 %.

Bromierung des para-Toluylmethyl-α-Naphtyläthers.

Der α-Naphtyläther, der sich leicht in Eisessig löste, wurde in letzterem gelöst und einige Tropfen reinen Broms hinzugefügt. Alsbald schieden sich gelbe Nadeln in reichlicher Menge ab. Nach längerem Stehen wurden die Krystalle mit viel Wasser geschüttelt, abfiltriert und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis der Geruch nach Essigsäure vollkommen verschwunden war. Die vom Wasser abgepresste Krystallmasse ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lange weiße Nadeln von seidenglänzendem Aussehen, deren Schmelzpunkt zwischen 148° bis 150° C. lag. Die Verbindung ist etwas schwerer in Alkohol löslich als der bromfreie Äther.

Das Resultat der Analyse war: 0,2206 g Substanz gaben 0,1144 g AgBr = 0,0484 Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C_6H_4COCH_2OC_{10}H_6Br$	
Br = 22,53 %.	22,21 %.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, hat sich auch

nur ein Mono-Bromderivat des p-Tolylmethyl-β-Naphtyl-äthers gebildet.

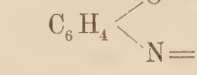
Einwirkung von p-Tolyl-Chlormethylketon auf p-Amidophenol und o-Amidophenol.

Der erste Versuch wurde mit p-Amidophenol gemacht. Nach demselben Verfahren, welches zur Darstellung der oben erwähnten Äther diente, liess ich das Chlormethyl-p-Tolylketon auf p-Amidophenolkalium einwirken. Die Lösung wurde schon von vorneherein durch das p-Amidophenol dunkelviolett und behielt diese Farbe auch während des Erhitzens bei. Nach zweistündigem Kochen wurde die Lösung in die sechsfache Menge kalten Wassers gethan; unter kräftigem Umschütteln schied sich auch eine braune Masse ab, die aber sehr verharzt war. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten schieden sich indes keine Krystalle ab, sondern nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb nur eine dunkelbraune schmierige Masse. Auch mit anderen Lösungsmitteln konnte kein Erfolg erzielt werden.

Ich setzte nun eine Synthese mit o-Amidophenol an, indem ich mich von der Annahme leiten liess, dass, da Amidogruppen, die in Orthostellung stehen, leicht einen Ringschluss bilden, eine Kondensation eintreten möchte und zwar im Sinne folgender Gleichung:

1. $CH_3C_6H_4COCH_2Cl + KOC_6H_4NH_2 =$
$CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_4NH_2 + KCl.$

2. $CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_4NH_2 - H_2O =$



Diese Reaktion trat jedoch nicht ein oder vielmehr, es war nicht möglich, einen Körper dieser Art zu isolieren. Wie das p-Amidophenol, so gab auch die Ortho-Verbindung bei den verschiedenen Synthesen, die angesetzt wurden, nichts als schmierige Massen, die sich nicht verarbeiten

liessen. Es mussten deswegen die Versuche nach dieser Richtung hin aufgegeben werden.

Lellmann und Donner stellten eine Amidoverbindung durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung her. Da der p-Toluylmethyl-o-Nitrophenyläther bereits von mir dargestellt war, so wurde nach der Lellmannschen Methode ein Reduktionsversuch mit diesem Äther gemacht.

Reduktion des p-Toluylmethyl-o-Nitrophenyläthers auf kaltem Wege.

Zu diesem Zweck wurden 3 g des Nitrokörpers in genügend Alkohol gelöst und der Lösung starke rauchende Salzsäure und Zinnchlorür im Überschuss zugegeben. Die Mischung wurde einstweilen bei Seite gestellt. Nach zwei Tagen wurde dieselbe bis zur Lösung des Zinnchlorürs auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annahm. — Um den Alkohol zu entfernen, wurde die saure Lösung in einen grossen Kolben gebracht und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Nach dem völligen Erkalten wurde die Lösung mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und die entstandene milchig trübe Mischung wiederum mit Wasserdämpfen destilliert. Hierbei ging eine trübe Flüssigkeit über, die sogleich einen weißen Körper abschied. Von dem Destillat wurden die Krystalle abfiltriert und, da dieselben schon rein zu sein schienen, im Exsikkator getrocknet. Die schuppenförmige Verbindung schmolz bei 90° bis 92° C. Dieselbe löste sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform Die Stickstoffbestimmung ergab: 0,2036 g Substanz lieferte bei einer Temperatur von 12° C. und 740 mm Druck 11 ccm N = 0,0013 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,27 %.	6,24 %.

Wie Lellmann und Donner bei der Reduktion des o-Nitrophenol-Phenacyläthers eine Anhydrobase er-

hielten, so ist auch hier eine tertiäre Base entstanden. Der Vorgang lässt sich folgendermaßen erklären:

a. $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COC_6H_4CH_3\\NO_2\end{cases} + 3H_2 =$

$C_6H_4\begin{cases}OCH_2COC_6H_4CH_3\\NH_2\end{cases} + 2H_2O.$

b. $C_6H_4\begin{cases}OCH_2COC_6H_4CH_3\\NH_2\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}O-CH_2\\N=C-C_6H_4CH_3\end{cases} + H_2O.$

Lellmann nennt seine Base, die ebenso wie die hier beschriebene Sauerstoff und Stickstoff in para-Stellung enthält, Phen-α-Phenylpazoxin. Folgen wir dieser Nomenklatur, so wäre die oben bezeichnete Base als Phen-α-p-Tolylpazoxin zu benennen.

Das salzsaure Salz des Phen-α-p-Tolylpazoxin.

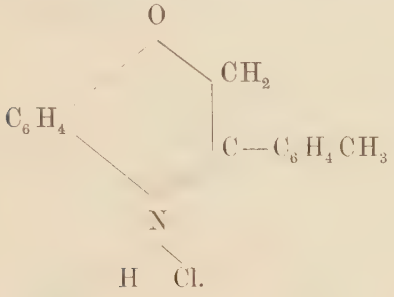
Das salzsaure Salz der vorstehenden Verbindung wurde dargestellt, indem trockenes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Phen-α-p-Tolylpazoxins eingeleitet wurde. Das Salzsäuregas wurde nach der üblichen Methode gewonnen, indem konz. Schwefelsäure durch einen Scheidetrichter in einen Kolben mit konz. Salzsäure getropft wurde. Zum Trocknen diente Schwefelsäure. In der ätherischen Lösung bildete sich bald ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag, der abfiltriert und mit wasserfreiem Äther ausgewaschen wurde. Um noch anhaftende Salzsäure zu entfernen, wurde das Salz auf einer Thonplatte im Exsikkator neben Kaliumhydroxyd längere Zeit aufbewahrt. Der Körper löst sich schwer in Wasser.

Chlorbestimmung:

0,1778 g Substanz gaben 0,0972 g AgCl = 0,0240 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,68 %.	13,49 %.

Die durch die Analyse bestätigte Formel lautet:



Reduktion des p-Toluylmethyl-o-Nitrophenyl-äthers in der Wärme.

4 g des Äthers wurden in Alkohol gelöst und der Lösung 200 g starke Salzsäure und 50 g granuliertes Zinn beigegeben. Die Mischung wurde, um die Wasserstoffentwicklung kräftig in Gang zu bringen, zunächst erwärmt, dann einige Zeit bei Seite gestellt und schließlich 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung hatte eine hellgrüne Farbe angenommen. Dieselbe wurde von dem überschüssigen Zinn abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach dem vollständigen Erkalten wurde konz. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt und die Mischung in kleinen Portionen mit überhitzten Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat war trübe, von pilzartigem Geruch; auf der Oberfläche schieden sich Fetttröpfchen ab. Die Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen musste fortgesetzt werden, weil die Base nur schwer überging. Das Destillat wurde mit Äther geschüttelt, wobei derselbe eine gelbe Färbung annahm, und die ätherische Lösung im Scheidetrichter abgehoben. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein dunkelgelber, dickflüssiger Rückstand im Kölbchen zurück, der, nachdem die letzten Spuren des

Äthers im evakuierten Exsikkator entfernt waren, zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Auffallend war der Geruch. Derselbe war narkotisch, an Conium und Hyosciamus erinnernd. Der Schmelzpunkt lag bei 67° bis 68° C.

Die Elementaranalyse ergab:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

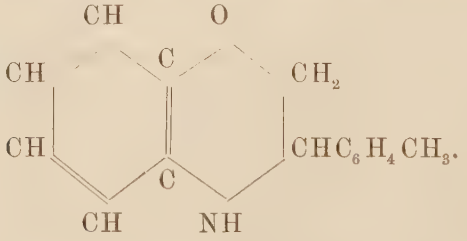
0,1553 g Substanz gaben 0,4547 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.

Stickstoffbestimmung:

0,2002 g Substanz lieferten bei 16° C. und 747 mm Druck 11,2 ccm N = 0,0013 g N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	79,85 %
H = 6,66 %	7,08 %
N = 6,22 %.	6,33 %.

Bei einem späteren Versuch, bei dem 10 g des p-Toluylmethyl-o-Nitrophenyläther reduziert wurden, stellte sich heraus, dass die Base sich aus dem Destillat nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ausscheidet. Es ist daher nicht notwendig, das Destillat auszuäthern, sondern man kann den flockenartigen Bodensatz direkt abfiltrieren. Die Base, das α-p-Tolyl-Phen-morpholin, stellt dann einen weißen Köper dar; es hat die Formel:

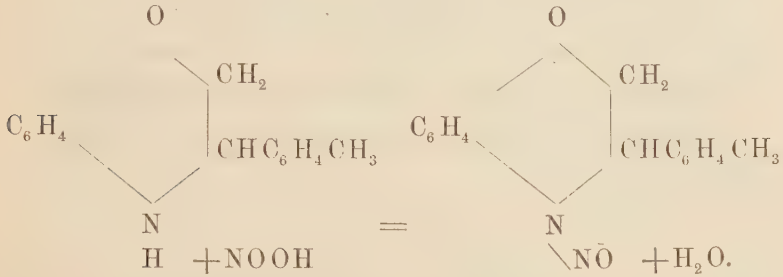


Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man kleine weiße Nadeln, die meist sternartig gruppiert sind.

Um festzustellen, dass thatsächlich eine sekundäre Base entstanden war, wurde das Nitrosamin und andere Derivate derselben dargestellt.

Nitrosamin des α-p-Tolyl-Phen-morpholins.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das α-p-Tolyl-Phen-morpholin entstand das betreffende Nitrosamin nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung desselben wurde ein Teil der freien Base mit verdünnter Salzsäure übergossen, wobei sich die salzsaure Verbindung als gelber Niederschlag ausschied. Zwecks Lösung derselben musste noch bedeutend Wasser zugesetzt und die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt werden. Nach dem Abkühlen wurde etwas mehr als die theoretische Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, in kleinen Portionen zufliessen lassen. An den Wandungen des Kolbens schied sich dabei in ziemlich dicker Schicht eine harzartige, weiche Masse ab. Die Flüssigkeit war, wenn auch ein wenig braun gefärbt, so doch fast klar geworden, sodass dieselbe abgegossen werden konnte. Um die überschüssige salpetrige Säure zu entfernen, musste der Kolben verschiedene Male mit destilliertem Wasser ausgespült werden. Der Rückstand im Kolben wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit trockenem kohlensauren Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein gelber amorpher Rückstand, der im evakuierten Exsikkator von den letzten Spuren des Äthers befreit wurde. Durch die Liebermann'sche Reaktion wurde der Nitrosamin-Charakter der erhaltenen Verbindung erwiesen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 101° bis 102°.

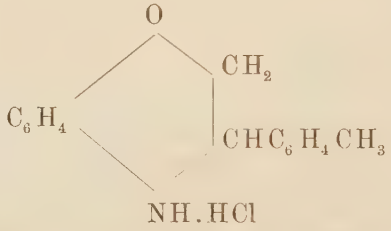
Stickstoffbestimmung:

0,1624 g Substanz lieferten bei 14,5° C. und 770 mm Druck 15,8 ccm N = 0,0185 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,02 %.	11,39 %.

Das salzsaure Salz des α-p-Tolyl-Phen-morpholins.

Die Überführung der sekundären Base in das salzsaure Salz von der Formel:



bietet keine Schwierigkeiten. Man verfährt genau so, wie in der bei der tertiären Base angegebenen Weise, indem man trockene Salzsäure in die ätherische Lösung des α-p-Tolyl-Phen-morpholins leitet. Das salzsaure α-p-Tolyl-Phen-morpholin ist ebenfalls gelb, jedoch etwas heller als das salzsaure Phen-α-p-Tolylpazoxin. Dasselbe schmilzt bei 190° bis 191° C. und löst sich schwer in Wasser. Es hat den Anschein, als ob das Salz beim Erwärmen mit viel Wasser dissociiert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,2363 g gab 0,1262 g AgCl = 0,0313 g Cl.

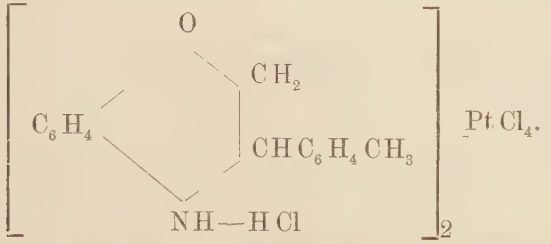
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,49 %.	13,23 %.

Platindoppelsalz des α-p-Tolyl-Phen-morpholins.

Ein Teil der freien Base wurde in Äther gelöst und dieser Lösung konz. Salzsäure und Platinchloridlösung bei-

gegeben. Es schied sich zunächst ein gelber Körper ab, der nach längerem Stehen eine braune Färbung annahm. Dann wurde derselbe abfiltriert, mit wasserfreiem Äther wiederholt gewaschen und im Exsikkator neben Ätzkali getrocknet. Der Schmelzpunkt lag zwischen 180°—182° C.

Die Zusammensetzung des so erhaltenen Platindoppelsalzes ist folgende:



Die Platinbestimmung bestätigte diese Annahme.

Angewandte Substanz: 0,3044 g gab 0,0668 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,62 %	21,94 %

Reduktion des p-Toluylmethyl-p-Nitrophenyläthers.

Nachdem die Reduktion des p-Toluylmethyl-o-Nitrophenyläthers so gut geglückt war, wurde auch der p-Toluylmethyl-p-Nitrophenyläther in derselben Weise behandelt. Es wurde angenommen, dass ein Amin entstehen würde, vielleicht in folgender Weise:

$$CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_4NO_2 + 3H_2 = 2H_2O + CH_3C_6H_4COCH_2OC_6H_4NH_2.$$

Die Reduktion wurde auf zweierlei Art versucht:

a. Die fein zerriebene Substanz wurde in Eisessig unter Erwärmen gelöst und die Lösung einer energischen Reduktion mittels Zinn- und Salzsäure, zuletzt unter Er-

hitzen am Rückflusskühler, unterworfen. Nach vier Stunden wurde die saure Lösung alkalisch gemacht; hierdurch nahm die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine rötliche Färbung an. Um das etwa entstandene Amin zu isolieren, wurde die alkalische Flüssigkeit ausgeäthert und die Ätherschicht im Scheidetrichter abgehoben. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb jedoch kein merklicher Rückstand.

Auch konnte durch Destillation mit Wasserdämpfen keine Base erhalten werden.

b. Zweitens wurde eine mäßige Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure vorgenommen. Die gepulverte Substanz wurde in eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in konz. Salzsäure eingetragen, die Mischung zwei Tage stehen lassen und hierauf bis zur völligen Lösung des Zinnchlorürs auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelbe Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in einem dünnen Strahl in gelbes Schwefelammonium gegossen und die Mischung wiederum ausgeäthert. Jedoch auch diese Methode erwies sich als resultatlos; denn das vermuthete Amin war nicht entstanden. Der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers bildete einen dünnen rothen Belag in der Glasschale; ausserdem hatte sich ein flüchtiger, aromatisch riechender Körper gebildet.

Möhlau[1] giebt an, dass bei der Reduktion seines Acetophenon-p-Nitrophenyläthers p-Amidophenol und Acetophenon entstanden wären. Entschieden hat auch hier eine Rückbildung von p-Amidophenol stattgefunden.

Darstellung des essigsauren p-Tolnylmethylesters.

Behandelt man Chlormetyl-p-Tolylketon mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung, so geht die Essigsäure nach dem bekannten Esterbildungsprozess unter Austritt von KCl an den Ketonrest und es entsteht der

[1] Ber. 24, 97.

Essigsäure-p-Toluylmethylester, wie man aus folgender Gleichung ersehen kann:

$$CH_3C_6H_4COCH_2Cl + KOOCCH_3 =$$
$$CH_3C_6H_4COCH_2OOCCH_3 + KCl.$$

Zur Darstellung dieses Esters wurde das essigsaure Kalium durch langsames Hinzugiessen von Eisessig in ganz konz. Kalilauge bis zur schwach sauren Reaktion bereitet. Das essigsaure Kalium hatte sich nach dem Erkalten in grossen langen Krystallen abgeschieden, die durch Abpressen von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt wurden. Von dem getrockneten Salz wurde ein Überschuss zu einer alkoholischen Lösung des Chlorketons gethan und ca. 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Da die Mischung im Kolben schon nach kurzer Zeit zu stossen anfängt, muss man einige Platinstückchen oder Thonscherben mit hineinthun. Nach dem Erkalten wurde die Lösung, die während des Erhitzens gelb geworden war, bis zur Hälfte eingedampft und der Rest mit dem Bodensatz in kaltes Wasser geschüttet. Der entstandene Ester schied sich in reichlicher Menge aus. Zur Reinigung wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisiert und für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse bestätigt die oben angegebene Formel.

Angewandte Substanz: 0,1724 g lieferte 0,4351 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,75 %	68,79 %
H = 6,25 %.	5,91 %.

Der Ester schmilzt bei 86° bis 87° C. und bildet farblose, glänzende Blättchen. Aus demselben liess sich durch Verseifen das entsprechende Carbinol darstellen.

Darstellung des p-Toluylcarbinols.

5 g des eben beschriebenen Essigäthers wurden in eine konz. Lösung von Na_2CO_3 geschüttet und die Mischung $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Da

der Ester in Wasser nicht oder doch nur wenig löslich ist, so schwamm derselbe während des Kochens in Öltröpfchen auf der wässerigen Lösung und schied sich nach dem Erkalten als kompakter Kuchen auf der Oberfläche aus. Das zerkleinerte Produkt wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Aus absolutem Alkohol wurden schöne Krystalle in Form von dicken weissen Tafeln gewonnen. Der Schmelzpunkt lag bei 65° C. Die Verseifung lässt sich durch folgende Gleichung klarlegen:

$$CH_3C_6H_4COCH_2OCOCH_3 + HOH =$$
$$CH_3C_6H_4COCH_2OH + CH_3COOH.$$

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1562 g angewandter Substanz lieferten 0,4106 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,00 %	71,69 %
H = 6,66 %.	6,41 %.

Zum Nachweis, dass die Essigsäure abgespalten war, wurde die Lösung von Na_2CO_3 nach dem Filtrieren in einer Porzellanschale bis zur Trockene eingedampft und eine Messerspitze voll von dem Rückstand in einem trockenen Reagenzrohr mit arseniger Säure erhitzt. Es trat sofort der bekannte unangenehme Kakodylgeruch auf.

Der Alkohol hat ähnliche Eigenschaften wie das homologe Benzoylcarbinol. Derselbe zeigt nämlich wie jenes stark reduzierende Eigenschaften:

Aus einer ammoniakalischen Silberlösung schlägt sich das Silber bei schwachem Erwärmen in Form eines schönen Silberspiegels an den Wandungen des Reagenzglases nieder. Ferner wird Fehling'sche Lösung ebenfalls bei geringer Wärme reduziert. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Reduktion eine Zersetzung in der Art eintritt, dass Form-Aldehyd abgespalten wird:

$$CH_3C_6H_4COCH_2OH = CH_3C_6H_4CHO + HCHO.$$

Darstellung von Chlorditolacyl.

Dieselbe Methode, die Viktor Fritz[1] zur Darstellung des Bromdiphenacyls gebrauchte, kam bei der Herstellung von Chlorditolacyl zur Anwendung:

Es wurde angenommen, dass Natriumäthylat im Sinne folgender Gleichung auf das Chlormethyl-p-Tolylketon einwirken sollte:

$$CH_3C_6H_4COCH_2\left|\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}\right| + \left|\begin{matrix}ClCH\\C_2H_5O\end{matrix}\right|H\left|COC_6H_4CH_3 = CH_3C_6H_4COCH_2 - CHClCOC_6H_4CH_3 + NaCl + C_2H_5OH\right.$$

was auch der Thatsache entsprach.

Es musste also ein Atom Na auf zwei Moleküle Chlorketon einwirken. Die Reaktion geht besser und glatter vor sich, wenn man die Körper in der Kälte aufeinander einwirken lässt.

Es wurden also 5 g Chlorketon in 35 g absolutem Alkohol gelöst und in einer Kältemischung abgekühlt. Auf anderer Seite wurden 0,3 g metallisches Na in 10 g absolutem Alkohol gelöst und nach vollständigem Erkalten allmählich in die erste Lösung eingetragen. Die Reaktion trat sofort ein, denn es schied sich nach kurzer Zeit ein Teil des neugebildeten Körpers ab, während der Alkohol sich gelb färbte. Um jedoch die Umsetzung vollständiger zu machen, wurde die Mischung noch eine Stunde in der Kältemischung stehen lassen und ausserdem die Nacht hindurch an einen kühlen Ort gestellt. Unterdessen hatte sich ein bedeutender Bodensatz gebildet, welcher samt der Mutterlauge in Wasser gegossen wurde. Nach einer Stunde konnte die gesamte Ausbeute abfiltriert und getrocknet werden. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurden kleine farblose Nadeln erhalten, die bei 120° bis 121° C. schmelzen.

Die Chlorbestimmung lieferte folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,2694 g gab 0,2694 g AgCl = 0,0317 g Cl.

---

[1] Ber. 28, 3032.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,81 %	11,77 %

Viktor Fritz hat durch Reduktion des Bromdiphenacyls mittels Zinkstaub ein Diphenacyl erhalten. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, aus dem Chlorditolacyl einen homologen Körper

$$CH_3C_6H_4COCH_2-CH_2COC_6H_4CH_3$$

darzustellen, jedoch sind dieselben misslungen.

Mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung reagiert das Chlormethyl-p-Tolylketon überhaupt nicht, ebensowenig mit Magnesiumpulver, obwohl die alkoholische Lösung mehrere Stunden mit demselben gekocht wurde. Deswegen wurde zu einem stärkeren Reduktionsmittel, zu Natriumamalgam, gegriffen.

Durch Behandlung des Bromacetophenons mit Natriumamalgam bekam Fritz das Diphenyltetramethylenglykoll.

Auch auf das Chlorditolacyl wirkte das Natriumamalgam ziemlich energisch ein. Auffallend war, dass die alkoholische Lösung nach der Reduktion in Wasser gegossen vollkommen klar blieb und erst auf Zusatz von Salpetersäure einen gelben Körper in Flocken abschied. Die abfiltrierte Masse wurde nach ganz kurzer Zeit hart und spröde. Im Filtrat liessen sich reichliche Mengen von Cl nachweisen. Leider konnte die spröde Masse nicht näher untersucht werden, weil kein reiner Körper erhalten werden konnte. In Alkohol oder Äther gelöst, hinterliess das Produkt beim Verdunsten nur eine amorphe Masse, die die Wandungen der Glasschale wie ein Lacküberzug bedeckte.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratoium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie dem Herrn Dr. Fr. Kunckell für die mir während meiner Arbeit zu Teil gewordene freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.